

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 32 10 131 C 2

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
B 01 J 13/06

②① Aktenzeichen: P 32 10 131.7-43  
②② Anmeldetag: 19. 3. 82  
②③ Offenlegungstag: 4. 11. 82  
②④ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 23. 5. 91

DE 32 10 131 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
10.04.81 US 252519

③⑦ Patentinhaber:  
Eurand America, Inc., Dayton, Ohio, US

③④ Vertreter:  
Schwabe, H., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem.  
Dr.jur. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

③⑦ Erfinder:  
Scarpelli, Joseph Albert, Dayton, Ohio, US

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
US 41 37 194  
US 41 15 315  
US 36 39 257  
US 35 10 435

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln mit feinverteilten Zusatzstoffen auf der Kapselwandung und die  
nach dem Verfahren erhältlichen Mikrokapseln

DE 32 10 131 C 2

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, bei dem eine Masse von Mikrokapseln in einem wäßrigen Fabrikations-Medium hergestellt wird, sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Mikrokapseln mit einem neuartigen Aufbau der Kapselwandungen. Insbesondere betrifft die Erfindung Mikrokapseln, die einen im wesentlichen wasserunlöslichen Zusatzstoff in Form eines feinverteilten festen oder flüssigen Materials enthalten, das auf der Oberfläche der Wandung der Mikrokapsel unter einem sehr dünnen Polymerfilm niedergeschlagen ist.

Unter Mikrokapseln werden Kapseln verstanden, die einen Durchmesser von etwa 5–5000 µm aufweisen. Beispiele für die auf der Oberfläche der Mikrokapseln niedergeschlagenen wasserunlöslichen Zusatzstoffe umfassen Materialien mit Perlmutterglanz, Metallflocken, optische Aufheller und feste oder gelöste Ultraviolett-Absorber.

Es sind bereits Mikrokapseln bekannt, bei denen Zusatzstoffe wie Mittel mit Perlmutterglanz oder Ruß über die Dicke der Kapselwandung verteilt sind. So beschreiben die US-PS 41 15 315 und die darin zitierten weiteren Patentschriften Verfahren, nach denen ein undurchsichtiges Material gleichmäßig im Wandungsmaterial dispergiert wird. Um die Mikrokapseln undurchsichtig zu machen oder einen ähnlichen Effekt zu erzielen sind die angegebenen Verfahren recht wirksam. Wenn jedoch eine hoch reflektierende oder absorbierende Oberfläche gewünscht wird, ist eine Abscheidung des Zusatzstoffes auf der Oberfläche der Kapsel ganz klar wirkungsvoller. Die bekannten Verfahren weisen ferner die Nachteile auf, daß unter den Fabrikationsbedingungen die Neigung besteht, daß etwas Zusatzstoff in das Kernmaterial eindringt. Dieses Eindringen von Zusatzstoff in das Kernmaterial kann in speziellen Fällen sehr unerwünscht sein. Weitere Mikrokapseln und Verfahren zu deren Herstellung sind aus den US-PSen 41 37 194, 41 15 315, 36 39 257 und 35 10 435 bekannt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung unter Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik ein Verfahren anzugeben, mit dem neuartige Mikrokapseln hergestellt werden können, bei denen Zusatzstoffe nur auf der Oberfläche der Kapselwandungen vorliegen und nur von einem dünnen Film geschützt sind, anstatt über die ganze Kapselwandung verteilt zu sein. Die neuen Mikrokapseln sollen ferner so aufgebaut sein, daß der Kern durch Zumischung von Zusatzstoff aus der Kapselwandung nicht verfälscht wird. Das Verfahren zur Herstellung derartiger Mikrokapseln soll ferner in kürzerer Zeit ablaufen als die bisher bekannten derartigen Verfahren, und die Mengen an benötigtem Zusatzstoff sollen aufgrund einer besseren Verteilung des Zusatzstoffes auf der Kapselwandung vermindert sein.

Diese Aufgaben werden durch Mikrokapseln und ein Verfahren zu ihrer Herstellung gelöst, wie sie in den Patentansprüchen wiedergegeben werden, und wie sie sich für den Fachmann aus der nachfolgenden Beschreibung und den Beispielen ergeben.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Vielzahl von feinverteilten pulverförmigen oder flüssigen Zusatzstoffen auf die Außenoberfläche von Mikrokapseln aufgebracht werden, wozu Materialien mit Perlmutterglanz, Metallflocken, optische Aufheller und Ultraviolett-Absorber gehören. Es können dabei im wesentlichen wasserunlösliche Lösungen derartiger Zusatzstoffe verwendet werden.

Die speziell bevorzugten Teilchen mit Perlmutterglanz sind typischerweise flache Glimmerträger oder ähnliche Silikate. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind diese Glimmer-Trägermaterialien mit einem Titandioxid-Pigment überzogen. Die Teilchen, die in Form von Plättchen vorliegen, weisen im allgemeinen eine Länge von etwa 5–35 µm in ihrer längsten Ausdehnung auf. Die Menge an Titandioxid im Überzug auf dem Glimmer liegt typischerweise im Bereich von etwa 15–50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Teilchen. Ein derartiges Material ist bequem kommerziell erhältlich.

Geeignete Metallflocken sind typischerweise fein gemahlene, abgeplattete Metalle in Form von Teilchen im µm-Bereich, deren Oberflächen hoch reflektierend sind. Besonders geeignet sind Metalle wie Aluminium und Nickel, es können jedoch auch andere Metalle, wie Eisen oder Kobalt oder weitere Metalle verwendet werden, ganz in Abhängigkeit vom Bedarf des Verwenders, wobei die Auswahl des Zusatzstoffes von den elektrischen, magnetischen, chromophoren Eigenschaften, der Brennbarkeit oder von anderen Eigenschaften der verwendeten Metalle abhängen kann.

Optische Aufheller, die als Zusatzstoffe für Waschmittelprodukte dienen können, sind Materialien, die, wenn sie von Ultraviolett-Strahlung getroffen werden, das Licht verstärken, das im Sichtbaren emittiert wird. Typische Beispiele für geeignete optische Aufheller sind Dinatrium 4,4'-bis-(4,6-dianilino-s-triazin-2-ylamino)-2,2'-stilbendisulfonat und 2-Hexylamino-1,9-methylpyridinoanthron (bekannt als Fluoreszenz-Gelb C-4) und 2-Alkyl-homologe davon.

Erfindungsgemäß verwendbare geeignete Ultraviolett-Absorber sind Zusammensetzungen, die ein Substrat gegen eine möglicherweise schädliche Ultraviolett-Strahlung schützen, wozu Ruß und 5-Chlorbenzotriazole gehören, die in der 2-Position zusätzlich durch phenolische Gruppen substituiert sind, wie 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol.

Die Anwesenheit eines Ultraviolett-Absorbers bewirkt einen Schutz von landwirtschaftlichen Mitteln, die gegenüber einem Abbau durch Ultraviolett-Strahlung empfindlich sind, wie es im Falle des Polyhydrosis-Virus beobachtet wurde.

Bevorzugte Ausführungsformen dieser Erfindung betreffen Mikrokapseln, die als Kernmaterialien ölige Materialien wie Mineralöle, Pflanzenöle, tierische Öle, durch Modifikation von natürlichen Ölen erhaltene Öle sowie Öle rein synthetischen Ursprungs wie halogenierte Kohlenwasserstoffe umfassen. Spezifische Beispiele sind ein weißes Mineralöl, Paraffinöl, Baumwollsamöl, Sojabohnenöl, Maisöl, Olivenöl, Saffloröl und andere Öle aus Pflanzenschalen. Repräsentative Beispiele für tierische Öle sind Fischöle und Specköl.

Die Verwendung von Kernen aus weißem Mineralöl von kosmetischer Qualität ist in Verbindung mit perlglänzenden Zusatzstoffen zur Herstellung der Mikrokapseln besonders bevorzugt, da die dabei erhaltenen Produkte als Pflegezusätze zu Shampoos und dgl. zugesetzt werden können. So liefert die Zugabe von 0.1 bis 0.4 Gew.-% des Haarmittels eine kosmetische Zusammensetzung aus der durch einen Bruch der Kapseln bei der Verwendung das enthaltene Mineralöl in das Haar dispergiert wird. Der Perlmutterglanz der Zusatzstoffe in den Kapseln ist durch das flüssige Haarmittel zu sehen, so daß das Produkt ein erwünschtes ästhetisches Aussehen bekommt.

Das Kernmaterial kann ferner auch eine wasserunlösliche Substanz wie ein chemisches oder biologisches Pestizid, ein Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzmittel oder dgl. sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Abfolge von Verfahrensschritten auf, die neu ist, auch wenn einzelne Schritte beispielsweise in der US-PS 41 15 315 und dem dort zitierten Stand der Technik beschrieben sind und auf der Stufe der anfänglichen Bildung der Kapsel vor dem Abscheiden des Zusatzstoffes und für das Härten der Kapsel anwendbar sind. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach einem üblichen Abscheidungs-Verfahren eine Primär-Kapsel erzeugt, die als mindestens eines der Wandungsmaterialien ein anionisches hydrophiles polymeres Kolloid in der Koazervat-Phase enthalten.

Die Abscheidung eines Kolloids um die Kerne aus wasserunlöslichem Kernmaterial kann durch Koazervation und/oder Phasentrennung bewirkt werden, die durch Einstellung der Acidität einer Mischung von mindestens zwei verschiedenen kolloiden Polymersolen, in der die Kernteilchen oder Tröpfchen dispergiert sind, eingeleitet wird. Die zwei Arten von Kolloiden in der Mischung müssen vor der Koazervation verschiedene elektrische Ladungen aufweisen, damit eine Koazervation erfolgt. Wie dem Fachmann gut bekannt ist, kann man für diesen einleitenden Schritt auch ein Salz oder eine Polymer-Polymer-Unverträglichkeit ausnutzen. Geeignete hydrophile kolloide Materialien umfassen Gelatine, Albumin, Alginate wie Natriumalginat, Casein, Agar-agar, Stärke, Pektine, Isländisches Moos und Gummiarabikum.

Ein besonders nützliches negativ geladenes Polymeres ist Carboxymethylcellulose, die ein ausgezeichnetes flüssiges polymeres Koazervat mit positiv geladener Gelatine bildet. Andere negativ geladene Polymere wie Gummiarabikum, Carageenan-Natriumhexamethaphosphat, Polyvinylmethyläther, Maleinsäureanhydrid-Copolymere wie Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Polyvinylmethylether-maleinsäure-Copolymere können anstelle von Carboxymethylcellulose verwendet werden. Carboxymethylcellulose ist jedoch im Hinblick auf das nachfolgend beschriebene Verfahren gemäß Beispiel 1 ganz besonders bevorzugt, da sie in der Nachbehandlungsstufe unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd direkt eingesetzt werden kann. Im Gegensatz dazu erfordert eine stattdessen verwendete Gelatine-Gummiarabikum-Kapsel ein intermediäres Waschen oder eine chemische Behandlung der Kapsel, damit eine Abscheidung von Harnstoff-Formaldehyd auf den Kapseln in wirksamer Weise erfolgen kann.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die anfängliche Ausbildung einer ersten oder primären Kapsel nach einer üblichen Koazervations/Phasentrennungs-Technik. Wie bei der oben erwähnten üblichen Kapselbildung wird um den Kern aus Kernmaterial durch Koazervation/Phasentrennung unter Verwendung von positiv und negativ geladenen Polymeren und durch Einstellung der Acidität ein Kolloid abgeschieden. Es ist dabei darauf hinzuweisen, daß die Mikrokapselbildung durch Abkühlen des Bades auf 30°C gefördert wird, und daß ein weiteres Abkühlen auf etwa 20°C eine Verfestigung bewirkt, die für die nachfolgenden Schritte gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ausreichend ist. Bei der normalen Kapselfabrikation werden die Kapseln typischerweise auf etwa 10°C abgekühlt, um sie zu härten, da die Kapseln im Gelzustand vernetzt werden. Für die

Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es jedoch ausreichend, ein physikalisches Verfestigen des Wandungsmaterials zu bewirken, damit eine wirksame Abtrennung wie beispielsweise durch Dekantieren möglich ist. Wenn sich die Mikrokapsel-Wandungen verfestigt haben, wird das Rühren eingestellt, dann wird vorzugsweise Wasser zugegeben, und die Mikrokapseln können durch Dekantieren abgetrennt werden. Durch dieses Dekantieren wird nicht zu den Kapseln gehöriges oder nicht abgeschiedenes Überzugsmaterial entfernt, das andernfalls einen gewissen Anteil des in der nachfolgenden Abscheidungsstufe abzuschcheidenden Zusatzstoffes verbrauchen würde, was zu ungleichmäßigen und nicht-reproduzierbaren Ergebnissen führen würde.

In der Abscheidungsstufe werden die Kapseln zuerst in Wasser gerührt, wonach der gewünschte Zusatzstoff unter Rühren zugesetzt wird, um eine feine Dispersion zu bilden. Das Bad wird gerührt, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 25 bis 35°C, bei der ein kationisches hydrophiles Kolloid wie beispielsweise eine Gelatinelösung in einer geringen Menge zugesetzt wird, die jedoch ausreichend ist, den Zusatzstoff zu umhüllen und anschließend auf der Oberfläche der Kapselwandung unter einem dünnen Polymerüberzug abzuschneiden, und zwar im Ergebnis einer zweiten Chemisorptions-Reaktion zwischen den entgegengesetzt geladenen Polymeren des Filmbildners und den Polymeren der Wandung. Temperaturen oberhalb 35°C sind unerwünscht, weil dann die primären Kapselwandungen, die um den Kern herum aufgebaut wurden, eine Neigung zeigen, geschwächt zu werden. Wenn andererseits die Temperatur des Bades zu niedrig ist, tritt eine lokale Ausfällung des hydrophilen filmbindenden Kolloids (beispielsweise Gelatine) auf. Wenn das verwendete kationische hydrophile Kolloid Gelatine ist, ist ein pH-Wert von 3,7 bis 4,2 bevorzugt. Das Rühren wird einige Minuten fortgesetzt, um die Abscheidung des Zusatzstoffes sicherzustellen.

Es war unerwartet, daß es möglich war, eine große Menge an Zusatzstoff auf der Oberfläche der Kapsel abzuschneiden, wenn nur eine geringe Menge an filmbildendem hydrophilem Kolloid wie Gelatine verwendet wurde. Angesichts der aus dem Stand der Technik bekannten technischen Lehre mußte angenommen werden, daß ein Zusatzstoff wie Glimmer nur nach einem gründlichen Waschen der Kapseln abgeschieden werden kann und daß die Mikrokapselbildung dann als zweite übliche Verkapselung durchgeführt werden müsse, wobei sowohl ein anionisches als auch ein kationisches hydrophiles Kolloid-Polymeres verwendet werden müßte.

Bei der anschließenden Härtung der Kapsel kann man abschrecken, es ist jedoch wünschenswerter, eine übliche chemische Umsetzung oder ein Komplexiervfahren unter Verwendung von bekannten Härtungsmitteln für organische hydrophile Polymere anzuwenden. Geeignete Härtungsmittel umfassen Glutaraldehyd, Formaldehyd, Glyoxal, Zimtaldehyd, Gerbsäure und Verbindungen, die auf das organische Polymere in einem wäßrigen Medium in ähnlicher Weise wirken.

Nach der Vernetzung mit einem Mittel wie Glutaraldehyd können die Kapseln vorteilhafterweise einer Kunststoff-Behandlung durch Aufpfropfen von Harnstoff-Formaldehyd, Resorcin-Formaldehyd oder anderen Polymeren auf die Kapselwandung auf Gelatinebasis oder eine äquivalente Kapselwandung unterzogen werden. Die Vorteile bei der Verwendung des angegebenen Gelatine-Carboxymethylcellulose-Systems für die Durchführung der Pfropf-Stufe bei der Nachbe-

handlung sind weiter oben erwähnt.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei die Ausführungsbeispiele für einen Fachmann auf einfache Weise durch Ersatz der einen oder anderen bekannten Stufe durch alternative äquivalente, ebenfalls bekannte Stufen sehr leicht möglich ist.

#### Beispiel 1

In einen mit Turbinenschaufeln mit hoher Rührwirkung versehenen Zwei-Liter-Becher werden 100 g einer 10%igen wäßrigen Gelatinelösung, 300 g destilliertes Wasser, 60 g wäßrige Carboxymethylcellulose sowie 10 g einer 2%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes eines Ethylen-Maleinsäure-Copolymeren bei einem pH-Wert von 5,0 zugegeben, alles bei 40°C.

Der pH-Wert des wäßrigen Mediums wird auf pH 4,7 bis 4,8 eingestellt, und es wird bei 37–40°C gerührt. Danach werden 250 Milliliter weißes Mineralöl in der Mischung dispergiert, um Öltröpfchen einer durchschnittlichen Größe von 1000 bis 3000 µm zu erzeugen, wobei Vorsorge dafür getroffen wird, (insbesondere im Falle bestimmter Dichten des Kernmaterials), die Rührergeschwindigkeit und Eintauchtiefe so einzustellen, daß das Abscheiden einer Schicht von Öltröpfchen auf der Badoberfläche vermieden wird. Das Bad wird danach unter anhaltendem Rühren auf 30°C abgekühlt, damit eine Umhüllung durch das Koazervat und eine Einkapselung der Öltröpfchen bewirkt wird. Das Bad wird weiter auf 20°C abgekühlt, um ein Gelieren der primären Mikrokapseln zu erreichen. Dann werden 200 g destilliertes Wasser von 20°C zu dem Bad zugegeben. Das Rühren wird unterbrochen und nachdem die Flüssigkeit ins Gleichgewicht gekommen ist, wird die wäßrige Flüssigkeit von der Schicht der Mikrokapseln abgegossen.

Zur Durchführung der Stufe der Abscheidung des Zusatzstoffes werden 100 g destilliertes Wasser zugesetzt und das Rühren wird wieder aufgenommen. Nach der Zugabe von 5 g Glimmer-Teilchen, die mit Titandioxid überzogen sind, wird das Rühren fortgesetzt, um eine feine Suspension zu erzeugen. Unter anhaltendem Rühren wird die Temperatur auf 27°C erhöht, und dann werden 10 g einer 10%igen wäßrigen Gelatinelösung vom pH 3,8 zu dem Bad zugesetzt. Ein weiteres etwa 5-minütiges Rühren führt zur Abscheidung des Glimmers auf den Wandungen der Mikrokapseln.

Unter anhaltendem Rühren wird das Bad auf 10°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden 5 Milliliter einer 25%igen wäßrigen Lösung von Glutaraldehyd zugesetzt, und die Mikrokapseln werden zur Härtung der Kapselwandung vernetzt, indem 3 Stunden gerührt wird, wobei die Temperatur in der ersten Stunde auf 15°C angehoben wird, danach in der zweiten Stunde auf 25°C, auf welcher Temperatur das Bad bis zum Ende der dritten Stunde gehalten wird.

Nachdem die Vernetzung auf diese Weise erfolgte, wird eine Nachbehandlung durchgeführt, indem eine Lösung von 5 g Harnstoff in 10 Milliliter Wasser und 30 Milliliter einer 37%igen wäßrigen Formaldehydlösung zu dem Bad zugegeben werden, wonach 30 Minuten gerührt wird, und durch Zugabe einer 10%igen Schwefelsäurelösung der pH-Wert des Bades auf einen pH-Wert von 2,0 abgesenkt wird. Für einen Zeitraum von 2–3 Stunden wird zur Vervollständigung der Kondensationsreaktion das Rühren fortgeführt.

Die erhaltenen Kapseln werden zweimal mit Wasser

gewaschen und dann durch Siebe geeigneter Maschenweite gesiebt, um die nassen Kapseln zu sammeln.

Eine Untersuchung der Kapseln ergibt, daß unter Verwendung der angegebenen 10 g Gelatine in der ersten Koazervations-Stufe zum Aufbau der Primärkapsel sowie nur 1 g zusätzlicher Gelatine in der Abscheidungsstufe 5 g Glimmerbeschichtung abgeschieden wurden, ohne daß ein weiteres anionisches Polymeres verwendet werden mußte. Die Untersuchung ergab ferner, daß kein Glimmer in den Kern gelangt ist.

#### Beispiel 2

Nach dem Verfahren von Beispiel 1, jedoch unter Ersatz des Glimmers durch eine gleiche Gewichtsmenge an Nickelflocken werden Mikrokapseln erhalten, die auf ihrer Oberfläche Nickel enthalten.

#### Beispiel 3

Eine Lösung eines ultraviolett-absorbierenden Mittels wird anstelle des Glimmers bei dem Verfahren gemäß Beispiel 1 eingesetzt. Eine 8%ige Lösung eines derartigen Absorbers wird durch Auflösen von 2-(5-Chlor-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1'-dimethylethyl)-4-methylphenol (Tinuvin 326) in einer 1:1-Mischung von Styrolmonomeren und Xylol hergestellt. Anstelle den Glimmer zuzusetzen, werden 20 g der Lösung in 100 g des Wassers emulgiert, das in der Stufe zur Abscheidung des Zusatzstoffes verwendet wird, wobei ein Mischer (Waring blender) verwendet wird, um Tröpfchen in einer Größe von 1–5 µm zu erzeugen. Wenn die Temperatur der vorgeformten Kapseln und des dispergierten Ultraviolett-Absorbers während des Rührens 27°C erreicht, erfolgt die Zugabe von 10 g eines 10%igen wäßrigen Gelatinelösung, wie in Beispiel 1 angegeben, was zur Abscheidung der Tinuvin-Mischung auf den vorgeformten Kapseln führt.

#### Beispiel 4

Bei dem Verfahren von Beispiel 1 wird das Mineralöl durch eine gleiche Gewichtsmenge von Polystyrolperlen ersetzt, und die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Herstellung von Mikrokapseln mit einem festen Kern geeignet ist.

#### Beispiel 5

In einen mit Turbinenschaufeln von hoher Rührwirkung versehenen 2-Liter-Becher werden 90 g einer 11%igen wäßrigen Gelatinelösung, 90 g einer 11%igen wäßrigen Gummiarabikum-Lösung sowie 280 g von destilliertem Wasser gegeben, wobei alle Lösungen eine Temperatur von 46°C aufwiesen.

Ohne daß der pH-Wert eingeregelt wird, wird die erhaltene wäßrige Lösung gerührt, wobei der pH-Wert von Natur aus zwischen dem pH 3,8 und dem pH 4,2 liegt, und es werden 150 Milliliter weißes Mineralöl in der Mischung dispergiert, wobei Öltröpfchen einer durchschnittlichen Größe von 1000 bis 3000 µm erzeugt werden. Dabei wird dafür gesorgt, daß die Geschwindigkeit und die Eintauchtiefe des Rührers so eingestellt sind, daß es nicht zur Abscheidung einer oberflächlichen Schicht von Öltröpfchen auf dem Bad kommt. Das Bad wird dann unter Rühren auf 28°C abgekühlt, um eine Umhüllung durch das Koazervat und eine Einkapselung der Öltröpfchen zu bewirken. Das Bad wird auf 20°C

abgekühlt, um ein Gelieren der Primärkapseln zu erreichen. Danach werden 200 g destilliertes Wasser zu dem Bad zugesetzt. Das Rühren wird unterbrochen, und nachdem die Flüssigkeit ins Gleichgewicht gekommen ist, wird die wäßrige Phase von der Schicht der Mikrokapseln dekantiert.

Für die Abscheidung des Zusatzstoffes werden dann 200 g destilliertes Wasser zugesetzt, und das Rühren wird wieder aufgenommen. Nach der Zugabe von 5 g von Glimmerteilchen, die mit Titandioxid überzogen sind, wird das Rühren fortgesetzt, um eine feine Suspension zu erzeugen. Unter anhaltendem Rühren wird die Temperatur auf 27°C erhöht, wonach 10 g einer 10%igen wäßrigen Gelatinelösung zu dem Bad zugesetzt werden. Während das Bad auf 10° abgekühlt wird, wird das Rühren fortgeführt. Bei dieser Temperatur werden 5 Milliliter einer 25%igen wäßrigen Glutaraldehyd-Lösung zugesetzt, und die Mikrokapseln werden vernetzt, um die Kapselwände zu härten, indem 8–12 Stunden gerührt wird, wobei die Temperatur im Verlauf von 2 Stunden allmählich auf etwa 25°C erhöht wird.

Nach dem Vernetzen werden die Kapseln gewaschen. Der Rührer wird abgestellt und man läßt die flüssige Schicht zum Gleichgewicht kommen. Nach dem Dekantieren der wäßrigen Flüssigkeit von der Schicht aus Mikrokapseln wird letztere mit 300 g Wasser 15 Minuten gerührt. Es werden drei oder vier Waschungen durchgeführt, indem das Dekantieren und Rühren mit destilliertem Wasser wiederholt werden. Diese Waschungen dienen dazu, überschüssiges Gummiarabikum von den Kapselwandungen zu entfernen, um die nachfolgende Nachbehandlungsstufe zu erleichtern.

Nach der abschließenden Waschung und nach dem Dekantieren der wäßrigen Flüssigkeit von den Mikrokapseln werden 200 g destilliertes Wasser zugesetzt, und das Rühren wird wieder aufgenommen. Die Nachbehandlung wird dann genauso durchgeführt, wie im Beispiel 1 angegeben.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, bei dem eine Mikrokapsel-Masse in einem wäßrigen Herstellungsmedium hergestellt wird, wobei die Mikrokapseln in der Kapselwandung Zusatzstoffe aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Mikrokapseln mit einem im wesentlichen wasserunlöslichen Kern und einem im wesentlichen wasserunlöslichen feinverteilten Zusatzstoff auf ihrer Oberfläche unter einem dünnen Polymerfilm

a) eine wäßrige Suspension aus Mikrokapseln hergestellt wird, die ein im wesentlichen wasserunlösliches Kernmaterial enthalten und als wenigstens einen Bestandteil der Wandungen ein anionisches hydrophiles polymeres Kolloid aufweisen, das eine feste Wandung um den Kern bildet,

b) die Suspension nach Abkühlen auf 10 bis 30°C mit destilliertem Wasser gewaschen wird,

c) ein im wesentlichen wasserunlöslicher Zusatzstoff unter Rühren zugegeben und eine feine Dispersion dieses Zusatzstoffs erzeugt wird, und

d) danach eine Lösung eines kationischen hydrophilen polymeren Kolloids ohne weitere Zugabe von anionischen hydrophilem Kolloid

zugegeben wird, um eine Umhüllung des Zusatzstoffes durch das Kolloid und seine Abscheidung auf der Kapselwandung unter einem dünnen Film zu bewirken.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial ein Öl ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulver mit Perlmutterglanz als Zusatzstoff verwendet wird und Mikrokapseln mit einem im wesentlichen wasserunlöslichen Ölkern und einem Zusatzstoff mit Perlmutterglanz auf ihrer Oberfläche unter einem dünnen Polymerfilm in feinverteilter Form hergestellt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver zur Erzeugung von Wandungen mit Perlmutterglanz Glimmer ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als kationisches hydrophiles Kolloid Gelatine verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als anionisches hydrophiles Kolloid Carboxymethylcellulose verwendet wird.

7. Mikrokapsel, die einen im wesentlichen wasserunlöslichen Kern sowie an ihrer Oberfläche unter einem dünnen Film aus einem hydrophilen polymeren Kolloid einen wasserunlöslichen feinverteilten Zusatzstoff enthält.

8. Mikrokapsel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernmaterial ein Öl ist.

9. Mikrokapsel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Kolloid Gelatine ist.

10. Mikrokapsel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Kern aus weißem Mineralöl aufweist und an ihrer Oberfläche ein auf dieser abgeschiedenes feinverteiltes Pulver eines Materials mit Perlmutterglanz unter einem dünnen Gelatinefilm aufweist.

11. Mikrokapsel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver mit Perlmutterglanz Glimmer ist.